PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C11D 17/00, 1/825

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/42556**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. August 1999 (26.08.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06475

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Oktober 1998 (13.10.98)

(30) Prioritätsdaten:
198 07 321.6 20. Februar 1998 (20.02.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D–40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BÖCKER, Monika [DE/DE]; Im Rottfeld 14, D–42799 Leichlingen (DE). SEMRAU, Markus [DE/DE]; Hooweg 7, D–24644 Timmaspe (DE). BLASEY, Gerhard [DE/DE]; Fürstenbergerstrasse 21, D–40599 Düsseldorf (DE). SCHAMBIL, Fred [DE/DE]; Niederstrasse 96, D–40789 Monheim (DE). JEBENS, Heinke [DE/DE]; Itterstrasse 35, D–40589 Düsseldorf (DE). LIETZMANN, Andreas [DE/DE]; Kuthsweg 31, D–40231 Düsseldorf (DE). BLOCK, Christian [DE/DE]; Wartburgplatz 12, D–50733 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, HU, JP, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SHAPED BODIES OF DETERGENT WITH IMPROVED PROPERTIES

(54) Bezeichnung: WASCH– UND REINIGUNGSMITTELFORMKÖRPER MIT VERBESSERTEM EIGENSCHAFTSPROFIL

(57) Abstract

The invention relates to shaped bodies of detergent which are characterised by a high degree of hardness and therefore by their stability during transportation and handling, and which have excellent disintegration properties. These advantageous properties are obtained by ensuring that the shaped bodies contain 0.2 to 10 wt. % of one or more non–ionic tensides from the group of alkypolyglycosides and/or polyhydroxy fatty acid amides and 1 to 15 wt. % of one or more non–ionic tensides from the group of alkoxylated alcohols according to a ratio of 10:1 to 1:10.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch– und Reinigungsmittelformkörper, die sich sowohl durch eine hohe Härte und damit Transport– und Handhabungsstabilität auszeichnen, als auch ausgezeichnete Zerfallseigenschaften besitzen. Dieses vorteilhafte Eigenschaftsprofil wird dadurch erreicht, daß die Formkörper 0,2 bis 10 Gew.–% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside aus der Gruppe der Alkypolyglycoside und/oder Polyhydroxyfettsäureamide sowie 1 bis 15 Gew.–% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole im Verhältnis 10:1 bis 1:10 enthalten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

"Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit verbessertem Eigenschaftsprofil"

Die vorliegende Erfindung betrifft hochverdichtete Wasch- und Reinigungsmittel, die in vorbestimmten Raumformen hergestellt werden. Insbesondere betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die zum Waschen von Textilien in einer Haushaltswaschmaschine eingesetzt und kurz als Waschmitteltabletten bezeichnet werden.

Handelsübliche Wasch- und Reinigungsmittel werden heutzutage in Form von Flüssigprodukten oder Feststoffen angeboten. Bei der letzteren Angebotsform unterscheidet man herkömmliche Pulver oder Konzentrate, die beispielsweise durch Granulation oder Extrusion erhältlich sind. Gegenüber den herkömmlichen Pulvern weisen konzentrierte Wasch- und Reinigungsmittel den Vorteil auf, daß ein verringerter Verpackungsaufwand betrieben werden muß und pro Waschgang mengenmäßig weniger dosiert werden muß. Auch werden durch die verringerten Packungsgrößen die Transport- und Lagerkosten verringert. Die höchstkonzentrierte Form, in der Wasch- und Reinigungsmittel gegenwärtig in einigen Ländern im Markt angeboten werden, sind verpreßte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper. Während Wasserenthärter und maschinelle Geschirrspülmittel in dieser Angebotsform weit verbreitet sind, tauchen bei Textilwaschmitteln vielfältige Probleme auf, die einer weiten Verbreitung und Verbraucherakzeptanz bislang entgegenstehen. Aufgrund der deutlich höheren Tensidgehalte werden die üblicherweise bei der Angebotsform des Formkörpers auftretenden Probleme noch potenziert. Besonders problematisch sind Waschmitteltabletten, welche alkoxylierte nichtionische Tenside enthalten, da diese Tensidklasse sich neagtiv auf die Löslichkeit der Tabletten auswirkt – andererseits sind gerade. diese Tenside wegen ihres hohen Waschvermögen ausdrücklich erwünscht.

Insbesondere die Dichotomie zwischen einem genügen harten Formkörper und einer hinreichend schnellen Zerfallszeit ist dabei ein zentrales Problem. Da hinreichend stabile, d.h. form- und bruchbeständige Formkörper nur durch verhältnismäßig hohe Preßdrucke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der

Formkörperbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desintegration des Formkörpers in der wäßrigen Flotte und damit zu einer zu langsamen Freisetzung der Aktivsubstanzen im Wasch- bzw. Reinigungsvorgang. Die verzögerte Desintegration der Formkörper hat weiterhin den Nachteil, daß sich übliche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nicht über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen einspülen lassen, da die Tabletten nicht in hinreichend schneller Zeit in Sekundärpartikel zerfallen, die klein genug sind, um aus Einspülkammer in die Waschtrommel eingespült zu werden.

Zur Überwindung der Dichotomie zwischen Härte, d.h. Transport- und Handhabungsstabilität, und leichtem Zerfall der Formkörper sind im Stand der Technik viele Lösungsansätze entwickelt worden. Ein insbesondere aus der Pharmazie bekannter und auf das Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ausgedehnter Ansatz ist die Inkorporation bestimmter Desintegrationshilfsmittel, die den Zutritt von Wasser erleichtern oder bei Zutritt von Wasser quellen bzw. gasentwickelnd oder in anderer Form desintegrierend wirken. Andere Lösungsvorschläge aus der Patentliteratur beschreiben die Verpressung von Vorgemischen bestimmter Teilchengrößen, die Trennung einzelner Inhaltsstoffe von bestimmten anderen Inhaltsstoffen sowie die Beschichtung einzelner Inhaltsstoffe oder des gesamten Formkörpers mit Bindemitteln.

So offenbart die **EP-A-0 522 766** (Unilever) Formkörper aus einer kompaktierten, teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung, enthaltend Tenside, Builder und Desintegrationshilfsmittel (beispielsweise auf Cellulosebasis), wobei zumindest ein Teil der Partikel mit dem Desintegrationsmittel beschichtet ist, das sowohl Binder- als auch Desintegrationswirkung beim Auflösen der Formkörper in Wasser zeigt. Diese Schrift weist auch auf die generelle Schwierigkeit hin, Formkörper mit adäquater Stabilität bei gleichzeitig guter Löslichkeit herzustellen. Die Teilchengröße im zu verpressenden Gemisch soll dabei oberhalb von 200 µm liegen, wobei Ober- und Untergrenze der einzelnen Teilchengrößen um nicht mehr als 700 µm voneinander abweichen sollen.

Weitere Schriften, die sich mit der Herstellung vom Waschmittelformkörpern befassen, sind die **EP-A-0 716 144** (Unilever), die Formkörper mit einer externen Hülle aus

wasserlöslichem Material beschreibt, sowie die **EP-A-0 711 827** (Unilever), die als Inhaltsstoff ein Citrat mit einer definierten Löslichkeit enthalten.

Der Einsatz von Bindemitteln, die gegebenenfalls Sprengwirkung entfalten (insbesondere Polyethylenglycol), wird in der **EP-A-0 711 828** (Unilever) offenbart, die Waschmittelformkörper beschreibt, welche durch Verpressen einer teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung bei Temperaturen zwischen 28°C und dem Schmelzpunkt des Bindematerials hergestellt werden, wobei stets unterhalb der Schmelztemperatur verpreßt wird. Aus den Beispielen dieser Schrift ist zu entnehmen, daß die gemäß ihrer Lehre hergestellten Formkörper höhere Bruchfestigkeiten aufweisen, wenn bei erhöhter Temperatur verpreßt wird.

Waschmitteltabletten, in denen einzelne Inhaltsstoffe getrennt von anderen vorliegen, werden auch in der **EP-A-0 481 793** (Unilever) beschrieben. Die in dieser Schrift offenbarten Waschmitteltabletten enthaltend Natriumpercarbonat, das von allen anderen Komponenten, die seine Stabilität beeinflussen könnten, räumlich getrennt vorliegt.

Die ältere deutsche Patentanmeldung **P 197 54 289.1** (Henkel) beschreibt Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit hoher Härte und einem guten Zerfalls- und Löslichkeitsprofil, die durch Inkoporation von Alkylpolyglycosiden (APG) in die Formkörper erhältlich sind. Nach der Lehre dieser Schrift sind APG-Gehalte oberhalb von 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Formkörper, bevorzugt.

In keinem der genannten Dokumente des Standes der Technik, die sich mit Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern beschäftigen, werden Tensidkombinationen nahegelegt, die das Eigenschaftsprofil der Formkörper hinsichtlich Härte und Zerfallszeit verbessern. Keines der genannten Dokumente beschäftigt sich mit der Verbesserung der Löslichkeit von niotensidhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteltabletten durch gezielten Einsatz anderer Tensidklassen, die die negativen Effekte der alkoxylierten Niotenside kompensiert.

Der vorliegenden Erfindung liegt demnach die Aufgabe zugrunde, Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bereitzustellen, welche alkoxylierte Niotenside enthalten und dennoch eine hohe Härte und über hervorragende Zerfallseigenschaften verfügen.

Es wurde nun gefunden, daß man die negativen Auswirkungen alkoxylierter Niotenside auf die Härte und die Zerfallszeit von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern überwinden kann, wenn man in bestimmtem Verhältnis zu den alkoxylierten Niotensiden nichtionische Tenside aus der Klasse der Zuckertenside in die Formkörper inkorporiert.

Gegenstand der Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Tensid(e), Gerüststoff(e) sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, wobei die Formkörper

a) 0,2 bis 10 Gew.-% eines oder mehrer nichtionischer Tenside aus der Gruppe der Alkypolyglycoside und/oder Polyhydroxyfettsäureamide sowie
b) 1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrer nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole

in Verhältnis 10:1 bis 1:10 enthalten.

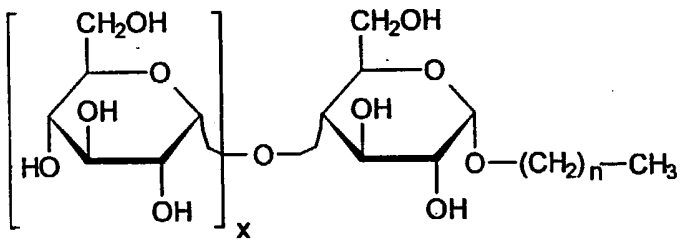
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der Gesamtgehalt an nichtionischen Tensiden, also an Tensiden aus den Gruppen a) und b), zwischen 1 und 15 Gew.-% beträgt.

Innerhalb des beschriebenen Rahmens kann das Verhältnis von Zuckertensiden a) und Alkoxylaten b) beliebig variiert werden. Während prinzipiell jedes Verhältnis a) zu b) zwischen 10 zu 1 bis 1 zu 10 möglich ist und erfindungsgemäß wirkt, sind aus Kostengründen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Verhältnis von nichtionischen Tensiden aus der Gruppe der Alkylpolyglycoside und/oder Glucaminde zu den nichtionischen Tensiden aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole 2:1 bis 1:8, vorzugsweise 1:1 bis 1:7 und insbesondere 1:2 bis 1:4 beträgt.

Die nichtionischen Tenside der Kategorie a) stammen aus der Gruppe der Alkylpolyglycoside und/oder Glucamide. Sie werden in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingesetzt, wobei Wasch- und Reinigungsmittel-formkörper bevorzugt sind, die 0,2 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 3 Gew.-% eines oder mehrer nichtionischer Tenside aus der Gruppe der Alkypolyglycoside und/oder Glucamide enthalten.

Erfindungsgemäß einsetzbare Alkypolyglycoside genügen der allgemeinen Formel $RO(G)_z$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methyl-verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die als nichtionische(s) Tensid(e) a) Alkylpolyglycosid(e) mit einem Glycosidierungsgrad von 1,0 bis 4,0, vorzugsweise von 1,0 bis 2,0 und insbesondere von 1,1 bis 1,4 enthalten.
Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist. Diese lassen sich durch folgende Formel beschreiben



wobei x der um 1 verringerte oben beschriebene Glycosidierungsgrad z ist, bevorzugte Werte von x also zwischen 0 und 3, vorzugsweise zwischen 0 und 1 und insbesondere zwischen 0,1 und 0,4 liegen. Die Zahl n der Methylengruppen liegt vorzugsweise zwischen 7 und 21, bevorzugt zwischen 11 und 17, C-Atomen.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten als nichtionische(s) Tensid(e) a) Alkylpolyglucosid(e), also APG, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest ist.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkylpolyglycoside (nachfolgend kurz als APG bezeichnet) können nach bekannten Verfahren auf Basis bekannter Rohstoffe hergestellt werden. Beispielsweise wird Dextrose in Gegenwart eines sauren Katalysators mit n-Butanol zu Butylpolyglycosidgemischen umgesetzt, welche mit langkettigen Alkoholen ebenfalls in Gegenwart eines sauren katalysators zu den gewünschten Alkylpolyglycosidgemischen umglycosidiert werden. Es ist auch möglich, Dextrose direkt mit dem gewünschten langkettigen Alkohol zu den gewünschten Alkylpolyglycosidgemischen zu glycosidieren.

Die Struktur der Produkte ist in gewissen Grenzen variierbar. Der Alkylrest wird dabei durch die Auswahl des langkettigen Alkohols festgelegt. Aus wirtschaftlichen Gründen sind dabei die großtechnisch zugänglichen Alkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere native Alkohole aus der Hydrierung von Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivaten, bevorzugt. Auch die aus technischen Alkoholsynthesen zugänglichen Alkohole wie Oxoalkohole und Ziegleralkohole sind verwendbar.

Die Polyglycosylreste G_y werden einerseits durch die Auswahl des Kohlenhydrats und andererseits durch die Einstellung des mittleren Polymerisationsgrads (Glycosidierungsgrad y) festgelegt, wie es beispielsweise in der **DE 19 43 689** beschrieben ist. Im Prinzip können bekanntlich Polysaccharide, z.B. Stärken, maltodextrine, Dextrose, Galactose, Mannose, Xylose usw. eingesetzt werden. Bevorzugt sind die großtechnisch verfügbaren Kohlenhydrate Stärke, Maltodextrine und insbesondere Dextrose. Da die wirtschaftlich interessanten APG-Synthesen nicht regio-

und stereoselektiv verlaufen, sind die Alkylpolyglycoside stets Gemische von Oligomeren, die ihrerseits Gemische verschiedener isomerer Formen darstellen. Sie liegen nebeneinander mit α– und β–glycosidischen Bindungen in Pyranose- und Furanoseform vor. Auch die Verknüpfungsstellen zwischen zwie Saccharidresten sind unterschiedlich.

Erfindungsgemäß einsetzbare Alkylpolyglycoside lassen sich auch durch Abmischen von Alkylpolyglycosiden mit Alkylmonoglycosiden herstellen. Alkylmonoglycoside lassen sich beispielsweise nach dem in der **EP 092 355** offenbarten Verfahren mittels polarer Lösungsmittel wie Aceton aus Alkylpolyglycosiden gewinnen bzw. anreichern. Der Glycosidierungsgrad von Alkylpolyglycosiden wird dabei üblicherweise durch ^{1}H-Kernresonanzmessungen bestimmt.

Neben den Alkylpolyglycosiden sind als nichtionische Tenside der Kategorie a) auch Glucamide einsetzbar. Hierbei sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung unter dem Begriff "Glucamide" als Oberbegriff sämtliche Polyhydroxyfettsäureamide zu verstehen, die sich durch die Formel (I) beschreiben lassen:

$$\begin{array}{l} \quad R^1 \\ \quad | \\ R\text{-}CO\text{-}N\text{-}[Z] \end{array} \qquad (I),$$

in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten als nichtionische(s) Tensid(e) a) Polyhydroxyfettsäureamid(e) der Formel (I)



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht

Bevorzugt werden Polyhydroxyfettsäureamide der Formel I eingesetzt, bei denen der Acylrest RCO eine engere Kettenverteilung aufweist und der Rest [Z] aus üblichen Zuckeresten ausgewählt ist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind daher Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt,in denen ein Polyhydroxyfettsäureamid der Formel (I) eingesetzt wird, in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen Glucose-, Fructose-, Maltose-, Lactose-, Galactose-, Mannose- oder Xyloserest steht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steht der Oberbegriff "Glucamide" nicht für Polyhydroxyfettsäureamide allgemein, sondern für die Substanzklasse der Glucamide, d.h. Verbindungen der Formel I, in denen der Rest [Z] sich von Glucose ableitet. In besonders bevorzugten Wassch- und Reinigungsmittelformkörpernwird ein C_{12-18}-N-Methylglucamid (R^1= CH_3, Z=Glucoserest in Formel I) eingesetzt.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung vereinfacht als Glucamide bezeichnet werden, gehören auch Verbindungen der Formel (II),

$$\begin{array}{l} R^1\text{-}O\text{-}R^2 \\ | \\ R\text{-}CO\text{-}N\text{-}[Z] \end{array} \qquad (II)$$

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung **WO-A-95/07331** durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als zweite Gruppe nichtionischer Tenside enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nichtionische(s) Tensid(e) aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den Formkörper.

Die Mengen in denen nichtionische(s) Tensid(e) aus der Kategorie b) eingesetzt werden, liegen vorzugsweise in engeren Grenzen, so daß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper

bevorzugt sind, die 1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 4 bis 8 Gew.-% eines oder mehrer nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole enthalten.

Als Alkohole, deren Alkoxylierung die nichtionischen Tenside der Gruppe b) liefert, lassen sich sämtliche längerkettigen Alkohole natürlichen oder synthetischen Ursprungs einsetzen. Aus wirtschaftlichen Gründen sind dabei die großtechnisch zugänglichen Alkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere native Alkohole aus der Hydrierung von Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivaten (sogenannten Fettalkohole), bevorzugt. Auch die aus technischen Alkoholsynthesen zugänglichen Alkohole wie Oxoalkohole und Ziegleralkohole sind verwendbar.

Die Alkohole sind dabei insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. In bevorzugten alkoxylierten Niotensiden ist der Alkoholrest in seiner Kettenverteilung noch enger, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper als nichtionische(s) Tensid(e) b) alkoxylierte(n) Alkohol(e) enthalten, die sich von C_{8-22}-Alkoholen, vorzugsweise von C_{8-20}-Alkoholen und insbesondere von C_{12-18}-Alkoholen ableiten.

Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13-15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12-18}-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen

Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten als nichtionische(s) Tensid(e) b) ethoxylierte Alkohole mit Ethoxylierungsgraden zwischen 2,0 und 10, vorzugsweise zwischen 5,0 und 8,0 und insbesondere zwischen 5,5 und 7,0.

Selbstverständlich ist es möglich, alkoxylierte Alkohole einzusetzen, die nicht nur mit mit Ethlyen- oder Propylenoxid bzw. anderen Alkoxylierungsmitteln umgesetzt wurden, sondern durch synchrone oder aufeinanderfolgende Umsetzung mit mehreren Alkoylierungsmitteln (z.B. Ethoxylierung/Propoxylierung) erhältlich sind. Solche gemischt alkoxylierten Niotenside können dabei eine statistische Abfolge der einzelnen EO-PO-Einheiten aufweisen oder als Block oder Pfropfpolymere vorliegen.

Es sind hierbei Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die als nichtionische(s) Tensid(e) b) gemischt alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte und propoxylierte Alkohole enthalten.

Zur Entfaltung der Waschleistung können die erfindungegmäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der anionischen, zwitterionischen oder kationischen Tenside enthalten, wobei anionische Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums deutlich bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13}-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18}-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18}-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation

gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12}-C_{18}-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10}-C_{20}-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12}-C_{16}-Alkylsulfate und C_{12}-C_{15}-Alkylsulfate sowie C_{14}-C_{15}-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften **3,234,258** oder **5,075,041** hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21}-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11}-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18}-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18}-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weisen jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers, übersteigt. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate.

Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmittel. In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen - auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot H_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 164 514** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl ß- als auch δ-Natriumdisilikate $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ bevorzugt, wobei ß-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-91/08171** beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $Na_2O : SiO_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm

bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE-A- 44 00 024** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel

$$nNa_2O \cdot (1\text{-}n)K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-2{,}5)SiO_2 \cdot (3{,}5-5{,}5)\,H_2O$$

beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure,

Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpp (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "*Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie*" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkungs als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6

Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β-1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethyl-cellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls cogranulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen **DE 197 09 991** (Stefan Herzog) und **DE 197 10 254** (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung **PCT/EP 98/1203** (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompaktierter oder cogranulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften

näher beschriebenen gröberen Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt.

Die Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Formkörper geschieht durch Anwendung von Druck auf ein zu verpressendes Gemisch, das sich im Hohlraum einer Presse befindet. Im einfachsten Fall der Formkörperherstellung, die nachfolgend vereinfacht Tablettierung genannt wird, wird die zu tablettierende Mischung direkt, d.h. ohne vorhergehende Granulation verpreßt. Die Vorteile dieser sogenannten Direkttablettierung sind ihre einfache und kostengünstige Anwendung, da keine weiteren Verfahrensschritte und demzufolge auch keine weiteren Anlagen benötigt werden. Diesen Vorteilen stehen aber auch Nachteile gegenüber. So muß eine Pulvermischung, die direkt tablettiert werden soll, eine ausreichende plastische Verformbarkeit besitzen und gute

Fließeigenschaften aufweisen, weiterhin darf sie während der Lagerung, des Transports und der Befüllung der Matrize keinerlei Entmischungstendenzen zeigen. Diese drei Voraussetzungen sind bei vielen Substanzgemischen nur außerordentlich schwierig zu beherrschen, so daß die Direkttablettierung insbesondere bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-tabletten nicht oft angewendet wird. Der übliche Weg zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteltabletten geht daher von pulverförmigen Komponenten ("Primärteilchen") aus, die durch geeignete Verfahren zu Sekundärpartikeln mit höherem Teilchendurchmesser agglomeriert bzw. granuliert werden. Diese Granulate oder Gemische unterschiedlicher Granulate werden dann mit einzelnen pulverförmigen Zuschlagstoffen vermischt und der Tablettierung zugeführt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper werden durch Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischs aus mindestens einem tensidhaltigen Granulat und mindetsn einer nachträglich zugemischten pulverförmigen Komponente erhalten. Es ist dabei für die späteren Wasch- und Reinigungsmittelformkörper von Vorteil, wenn das zu verpressende Vorgemisch ein Schüttgewicht aufweist, das dem üblicher Kompaktwaschmittel nahe kommt. Insbesondere ist es bevorzugt, daß das zu verpressende Vorgemisch ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere oberhalb von 700 g/l, aufweist.

Vor der Verpressung des teilchenförmigen Vorgemischs zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern kann das Vorgemisch mit feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln "abgepudert" werden. Dies kann für die Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften sowohl des Vorgemischs (Lagerung, Verpressung) als auch der fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper von Vorteil sein. Feinteilige Abpuderungsmittel sind im Stand der Technik altbekannt, wobei zumeist Zeolithe, Silikate oder andere anorganische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Vorgemisch jedoch mit feinteiligem Zeolith "abgepudert", wobei Zeolithe vom Faujasit-Typ bevorzugt sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die aus einem teilchenförmigen Vorgemisch bestehen, das granulare Komponenten und nachträglich zugemischte pulverförmige Stoffe enthält, wobei die bzw. eine der nachträglich zugemischten pulverförmigen Komponenten ein Zeolith vom Faujasit-Typ mit Teilchengrößen unterhalb 100µm, vorzugsweise unterhalb 10µm und insbesondere unterhalb 5µm ist und mindestens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% und insbesondere mehr als 1 Gew.-% des zu verpressenden Vorgemischs ausmacht.

Neben den genannten Bestandteilen Tensid, Builder und Desintegrationshilfsmittel, können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren als alleiniger Bestandteil oder als Inhaltsstoff der Komponente b) eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gege-

benenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis und Streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus Bacillus lentus gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Formkörpern kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Die Formkörper können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Farb- und Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Weichheitsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfüfung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat,

Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, ∝-Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Weichmacher an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht

sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig

festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenterscheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenterscheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren ja nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Nierderzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für

Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei-und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH) sowie Courtoy N.V., Halle (BE/LU). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D.

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten

sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Beispiele:

Durch Abmischung von tensidhaltigen Granulaten mit pulverförmigen Aufbereitungskomponenten wurden Vorgemische hergestellt, die in einer Korsch-Tablettenpresse zu Waschmitteltabletten verpreßt wurden. Dabei wurde der Preßdruck so eingestellt, daß jeweils zwei Serien von Formkörpern erhalten wurden, die sich in ihrer Härte unterscheiden.

Das Tensidgranulat A, das zu den erfindungsgemäßen Formkörpern E1 führte, enthielt dabei 1,1 Gew.-% APG und 6,4 Gew.-% nichtionisches Tensid auf Basis eines ethoxylierten Alkohols (= APG:Ethoxylat -Verhältnis von 1:5,82). Beim Tensidgranulat B, das zu den Formkörpern V1 verpreßt wurde, wurden nur 0,5 Gew.-% APG und 7,0 Gew.-% ethoxylierter Alkohol (APG:Ethoxylat-Verhältnis von 1:14) eingesetzt; das Tensidgranulat C, das die Formkörper V2 lieferte, enthielt genau umgekehrte Mengen an APG bzw. ethoxyliertes Niotensid (APG:Ethoxylat-Verhältnis von 14:1)

Die Formkörper E1, V1 und V2 bzw. E1', V1'und V2'unterscheiden sich nur in ihrer Härte, nicht in ihrer Zusammensetzung. Die Zusammensetzung der Tensidgranulate sowie die Zusammensetzung der zu verpressenden Vorgemische (und damit der Formkörper) zeigen die Tabellen 1 und 2.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Tensidgranulate [Gew.-%]

	A	B	C
C_{9-13}-Alkylbenzolsulfonat	18,6	18,6	18,6
C_{12-18}-Fettalkohol mit 7 EO	6,4	7,0	0,5
C_{12-18}-Fettalkoholsulfat	4,1	4,1	4,1
C_{12-16}-Alkyl-1,4-glycosid	1,1	0,5	7,0
Seife	1,6	1,6	1,6
optischer Aufheller	0,8	0,8	0,8
Natriumcarbonat	14,4	14,4	14,4
Natriumsilikat	6,7	6,7	6,7
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	5,3	5,3	5,3
Zeolith A (wasserfreie Aktivsubstanz)	27,6	27,6	27,6
Wasser, Salze	Rest	Rest	Rest

Tabelle 2: Zusammensetzung des Vorgemischs [Gew.-%]:

Tensidgranulat	61,3
Zeolith	2,0
Natriumperborat-Monohydrat	23,7
TAED	2,4
Schauminhibitor	4,7
Polyacrylat	1,4
Parfüm	0,5
Desintegrationshilfsmittel (Cellulose*)	4,0

* kompaktierte Cellulose (Teilchengröße: 90 Gew.-% > 400 µm)

Die Härte der Tabletten wurde durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde.

Zur Bestimmung des Tablettenzerfalls wurde die Tablette in ein Becherglas mit Wasser gelegt (600ml Wasser, Temperatur 30°C) und die Zeit bis zum vollständigen Tablettenzerfall gemessen.

Die einzelnen Vorgemische wurden mit Hilfe einer Rundläufer-Tablettenpresse (Firma, Modell) zu Serien von Tabletten verpreßt. Die einzelnen Tabletten einer Serie können dabei hinsichtlich ihrer Härte und ihrer Zerfallszeiten variieren, da der Preßdruck bei Rundläuferpressen nicht so exakt eingestellt werden kann wie beispielsweise auf Exzenterpressen.

Die experimentellen Daten der einzelnen Tablettenserien zeigt Tabelle 3:

Tabelle 3: Waschmitteltabletten [physikalische Daten]

Tablette	**E1**	**V1**	**V2**	**E1´**	**V1´**	**V2´**
Tablettenhärte	43–51 N	38-45 N	40-47 N	51-59 N	53-60 N	52-61 N
Tablettenzerfall	15–22 sec	30-37 sec	40-50 sec	23-27 sec	42-48 sec	> 50 sec

Patentansprüche:

1. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Tensid(e), Gerüststoff(e) sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper

 a) 0,2 bis 10 Gew.-% eines oder mehrer nichtionischer Tenside aus der Gruppe der Alkypolyglycoside und/oder Polyhydroxyfettsäureamide sowie
 b) bis 15 Gew.-% eines oder mehrer nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole

 in Verhältnis 10:1 bis 1:10 enthalten.

2. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an nichtionischen Tensiden 1 bis 15 Gew.-% beträgt.

3. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von nichtionischen Tensiden aus der Gruppe der Alkylpolyglycoside und/oder Glucaminde zu den nichtionischen Tensiden aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole 2:1 bis 1:8, vorzugsweise 1:1 bis 1:7 und insbesondere 1:2 bis 1:4 beträgt.

4. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,2 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 3 Gew.-% eines oder mehrer nichtionischer Tenside aus der Gruppe der Alkypolyglycoside und/oder Glucamide enthalten.

5. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er 1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 4 bis 8 Gew.-% eines oder mehrer nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole enthält.

6. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nichtionische(s) Tensid(e) a) Alkylpolyglycosid(e) mit einem Glycosidierungsgrad von 1,0 bis 4,0, vorzugsweise von 1,0 bis 2,0 und insbesondere von 1,1 bis 1,4 enthalten.

7. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nichtionische(s) Tensid(e) a) Alkylpolyglucosid(e) enthalten.

8. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nichtionische(s) Tensid(e) a) Polyhydroxyfettsäureamid(e) der Formel (I) enthalten



(I)

in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht

9. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyhydroxyfettsäureamid der Formel (I) eingesetzt wird, in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen Glucose-, Fructose-, Maltose-, Lactose-, Galactose-, Mannose- oder Xyloserest steht

10. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein C_{12-18}-N-Methylglucamid (R^1= CH_3, Z=Glucoserest in Formel I) eingesetzt wird.

11. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nichtionische(s) Tensid(e) b) alkoxylierte(n) Alkohol(e) enthalten, die sich von C_{8-22}-Alkoholen, vorzugsweise von C_{8-20}-Alkoholen und insbesondere von C_{12-18}-Alkoholen ableiten.

12. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nichtionische(s) Tensid(e) b) ethoxylierte Alkohole mit Ethoxylierungsgraden zwischen 2,0 und 10, vorzugsweise zwischen 5,0 und 8,0 und insbesondere zwischen 5,5 und 7,0 enthalten.

13. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nichtionische(s) Tensid(e) b) gemischt alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte und propoxylierte Alkohole enthalten.

14. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, in den Formkörpern enthalten ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. ational Application No
PCT/EP 98/06475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D17/00 C11D1/825

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 799 886 A (CLEANTABS AS) 8 October 1997 see page 6, line 54 - page 7, line 10; claims 1-8; table 1 ---	1-14
A	DE 195 09 752 A (HENKEL KGAA) 19 September 1996 see page 5, line 16 - line 64; claims 1-4 ---	1-12
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9420 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 94-164283 XP002078352 & JP 06 108099 A (LION CORP) , 19 April 1994 see abstract --- -/--	1-7,11, 12

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 February 1999	19/02/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Grittern, A

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Im .tional Application No
PCT/EP 98/06475

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9230 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 92-245794 XP002085066 & JP 04 164999 A (KAO CORP), 10 June 1992 see abstract	1-7,11, 12,14

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. .tional Application No
PCT/EP 98/06475

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0799886 A	08-10-1997	DK 39996 A	04-10-1997
DE 19509752 A	19-09-1996	WO 9629389 A	26-09-1996
		EP 0815196 A	07-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/06475

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D17/00 C11D1/825

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 799 886 A (CLEANTABS AS) 8. Oktober 1997 siehe Seite 6, Zeile 54 - Seite 7, Zeile 10; Ansprüche 1-8; Tabelle 1	1-14
A	DE 195 09 752 A (HENKEL KGAA) 19. September 1996 siehe Seite 5, Zeile 16 - Zeile 64; Ansprüche 1-4	1-12
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9420 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 94-164283 XP002078352 & JP 06 108099 A (LION CORP) , 19. April 1994 siehe Zusammenfassung	1-7,11, 12

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. Februar 1999	19/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Grittern, A

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir. .ationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/06475

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9230 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 92-245794 XP002085066 & JP 04 164999 A (KAO CORP), 10. Juni 1992 siehe Zusammenfassung	1-7,11, 12,14

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In. ...tionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/06475

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0799886 A	08-10-1997	DK 39996 A	04-10-1997
DE 19509752 A	19-09-1996	WO 9629389 A	26-09-1996
		EP 0815196 A	07-01-1998